ELEKTROLYTISCHE CHLORIERUNG VON BENZOL UND TOLUOL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

LUPU GLANTZSTEIN

AUS JASSY (RUMÄNIEN)

BASEL

BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.

1916

ELEKTROLYTISCHE CHLORIERUNG VON BENZOL UND TOLUOL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

LUPU GLANTZSTEIN

AUS JASSY (RUMÄNIEN)

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL
BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.
1916

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 30. Mai 1916.

Prof. Dr. **Fr. Fichter**
Dekan.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

—

Allgemeiner Teil.

Die Chlorierung des Benzols und Toluols auf rein chemischem Wege ist schon lange ausführlich studiert worden; ich erinnere an die älteren Arbeiten von *H. Limpricht* A. *139* (1866) 303, *F. Beilstein* und *H. Geitner* A. *139* (1866) 331, *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg* A. *146* (1868) 317. *150* (1869) 286. *F. Beilstein* und *Ap. Kurbatov* A. *176* (1875) 27, *182* (1876) 94. *E. Seelig* A. *237* (1887) 129. *E. Jungfleisch*, Ann. chim. Phys. *15* (1868) 186 etc.

In neuerer Zeit sind zahlreiche Versuche angestellt worden zur Aufklärung der chemischen Dynamik der Einwirkung der Halogene auf Benzol und Toluol.

L. Bruner und seine Schüler. Bull. Acad. d. Sciences de Cracovie (1907) I 691—730, (1909) I 221—238, (1909) II 265—267, 322—333, (1910) A. 516—593.

A. F. Holleman und seine Mitarbeiter, Rec. d. Trav. Chim. d. Pays Bas *26* (1907) 1—53, *27* (1908) 435—454, sowie andere Autoren wie *A. Slator*, Zeitschr. f. phys. Chim. *45* (1903) 513—556, *A. Page* A. *225* (1884) 196, *R. Luther* und *E. Goldberg*, Zeitschr. f. phys. Chem. *56* (1906) 43—56 haben die Prinzipien der chemischen Kinetik unter verschiedenen Bedingungen vielseitig untersucht.

Aus diesen Versuchen entwickelte sich die Hypothese *(Bruner)*, dass die Wirkung der Halogene bei Gegenwart von Ueberträgern als Reaktion von Halogenatomen aufzufassen sei, während die Photohalogenierung im Lichte durch molekulares Halogen bedingt würde.

Zur Stütze der Hypothese des atomaren Halogens sind auch Experimente mit elektrolytisch entwickeltem Halogen durchgeführt worden.

Ueber das Problem der rein elektrochemischen Chlorierung und der Untersuchung der dabei entstandenen Produkte ist aber

noch wenig gearbeitet worden. Die Literatur darüber ist verglichen mit derjenigen der rein chem. Chlorierung spärlich, denn es existieren nur wenige Arbeiten, die das Problem ziemlich oberflächlich berühren.

Zunächst sei der Versuch von *J. B. Cohen, H. Dawson* und *P. Crosland* erwähnt, J. chem. Soc. London *87* (1905) 1034, bei dem die Frage, ob es sich überhaupt um einen elektrochemischen Vorgang handelt, noch nicht entschieden ist.

Die Autoren entwickelten nämlich bei ihrem Versuch das Chlor an Kohlenelektroden in siedender wässeriger Salzsäure, die mit einer Toluolschicht bedeckt war.

Da weder gerührt, noch durch Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels für Mischung der beiden Flüssigkeiten gesorgt wurde, so war vermutlich infolge der grossen Unterschiede in den spez. Gew. von Toluol (0,85) und Salzsäure (1,2) reichlich Gelegenheit vorhanden, dass das elektrolytisch entwickelte atomare Chlor in den molekularen Zustand überging und erst als solches auf die Toluolschicht einwirkte.

In der Tat gelangten *L. Bruner* und *S. Czarnecki,* Bul. de l'Acad. de Cracovie (1909) 322, bei einem ähnlichen Versuche mit Bromwasserstoff und Toluol zu genau demselben Resultat, wenn sie an Stelle von Salzsäure im obigen Apparat Bromwasserstoffsäure elektrolysierten, oder wenn sie zu mit Toluol überschichteter Bromwasserstoffsäure eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure langsam zutropfen liessen; es handelt sich also um einen rein chemischen Prozess.

Bruner und *Czarnecki* fanden in Einklang mit den Resultaten *J. B. Cohens,* fast reine Kernsubstitution im dunkeln oder im sehr schwachen Licht und bei Temperaturen von 90—100°. Wird dagegen die Elektrolyse im hellen Licht ausgeführt, so wird in der Kälte wie in der Siedehitze, ausschliesslich die Seitenkette angegriffen. Die Stromdichte in *Bruners* Versuchen betrug 0,01—0,03 Amp./cm², sie erreichte wahrscheinlich auch bei *Cohen* keinen höheren Wert.

A. F. Holleman und *J. J. Polak,* zusammen mit *Van der Laan* und *Euves,* Rec. des Travaux Chim. des Pays Bas *27* (1908)

435—454 wiederholten die Versuche von *Cohen* und *Dawson* mit Bromwasserstoffsäure anstatt Salzsäure unter sonst gleichen Bedingungen und fanden neben Kern- auch Seitenketten-Substitution.

Sie vermuten, dass auch bei den Versuchen von *Cohen* mit Salzsäure Benzylchlorid entstanden war, das er übersehen hat.

Bei allen diesen Versuchen ist hervorzuheben, dass, obwohl die verschiedenen Autoren denselben Versuch, vermutlich unter verschiedenen Bedingungen wiederholt haben, sei es mit Chlor oder mit Brom, sie stets nur Monosubstitutionsprodukte fanden.

Nie ist in den genannten Arbeiten die Rede von höheren Halogenverbindungen. Ob die bisherigen Autoren solche überhaupt bekommen und nicht weiter untersucht haben, ist aus den Versuchsbeschreibungen nicht ohne weiteres ersichtlich.

Eine zweite Reihe von Versuchen hat *H. Mühlhofer* in München ausgeführt, Diss. v. d. kgl. techn. Hochschule München (1905), der neben andern organischen Verbindungen auch Benzol und Toluol elektrolytisch chlorierte.

Er arbeitet mit Emulsionen von Benzol bezw. Toluol und Salzsäure unter Anwendung eines Witt'schen Rührers, dagegen ohne Benützung eines geeigneten Lösungsmittels, das eine innige Berührung der organischen Substanz mit dem elektrolytisch entwickelten Chlor ermöglicht hätte.

Beim Benzol fand er, dass der grösste Teil des Kohlenwasserstoffs unverändert blieb, während nur ein sehr geringer Teil sich in ein Chlorierungsprodukt, vermutlich Monochlorbenzol umwandelte (S. 25). Die Stromstärke betrug 0,5 Amp. bei einer Elektrode von 70 cm^2 Oberfläche. Die Stromdichte war also 0,007 Amp./cm^2.

Toluol lieferte mit derselben Anode und einer Stromstärke von 1,0 Amp., also mit einer Stromdichte von 0,014 Amp./cm^2, bei der Elektrolyse ein Rohprodukt mit über 90% Monochlortoluolen; Benzylchlorid entsteht nach *Mühlhofers* Angaben nicht.

Auch höhere Chlorierungsprodukte behauptet er ausdrücklich nicht gefunden zu haben. Ebensowenig brachten Versuche, durch weitere Chlorierung zu höher chlorierten Verbindungen zu kommen und zwar mit Benutzung eines Halogenüberträgers in Form von

Antimonchlorid einen Erfolg. Es fand keine weitere Chlorierung statt, sondern es wurde nur das unveränderte Material zurückgewonnen (S. 28).

Endlich ist eine letzte Serie von Versuchen ausgeführt worden von *Ch. Stehelin* an der hiesigen Hochschule, Diss. Basel (1914), der als Erster versuchte, bei seinen Elektrolysen ein passendes Lösungsmittel anzuwenden. Er führte verschiedene Versuche aus mit Benzol und Toluol und anderen aromat. Kohlenwasserstoffen unter Einwirkung elektrochemisch entwickelten Chlors und wandte zuerst Alkohol, später Eisessig als Lösungsmittel an. Die Menge des angewandten Lösungsmittels war aber nicht genügend, um alles Material gelöst zu halten, es schwamm noch eine kleine Schicht ungelöstes Benzol auf der Oberfläche des Elektrolyten (S. 43).

Er arbeitete mit verschiedenen Stromdichten mit Platin- und Kohlen-Elektroden. Im allgemeinen war bei seinen Versuchen mit Platin-Elektroden die Stromdichte grösser als bei den Versuchen der oben erwähnten Autoren.

Beim Benzol fand er neben Dichlor- und Tetrachlorhydrochinon und Chloranil auch Hexachlorbenzol, allerdings nur in sehr geringen Mengen: auf 1 Mol = 78 gr Benzol erhielt er 0,01—0,05 gr Hexachlorbenzol (S. 45).

Beim Toluol bekam er auch Chloranil, Hexachlorbenzol, sowie Monochlortoluole, Chlorbenzylchlorid und Chlorbenzalchlorid.

Zum erstenmal ist also beim Toluol die Rede von höheren Chlorierungsprodukten als Monochlorverbindungen.

Er beklagte sich aber, dass bei den Versuchen mit Benzol und Toluol nur eine geringe Ausbeute an wohl charakterisierbaren Stoffen entsteht, weil ein grosser Teil des Ausgangsmaterials sich in eine Art Harz verwandelt, aus welchem kein einheitliches Produkt mehr herauszukriegen ist.

Meine Aufgabe war nun zunächst die Aufklärung der Natur dieser harzigen Masse; ich sollte dieselbe in grosser Menge darstellen und näher untersuchen und ihre Bestandteile eventuell durch fraktionierte Destillation bezw. Kristallisation trennen.

Aber schon bei meinen ersten Versuchen mit Benzol hat es sich gezeigt, dass die Verharzung des Materials leicht und vollkommen vermieden werden kann durch Verbesserung der Bedingungen der Elektrolyse.

Ich liess mich dabei von folgender Ueberlegung leiten. Ich war bestrebt, zuerst einen richtigen einphasigen Elektrolyt herzustellen, und diesen der Elektrolyse zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke bedurfte ich ein passendes Lösungsmittel, welches sowohl Benzol, bezw. Toluol als auch wässerige Salzsäure in grösserer Menge lösen konnte, ohne eine Emulsion zu geben. Gleichzeitig durfte das Lösungsmittel von dem elektrolytisch entwickelten Chlor unter den Bedingungen, unter denen ich arbeitete, nicht angegriffen werden.

Da Eisessig diese Erfordernisse praktisch erfüllt, benutzte ich zu meinen Versuchen nur dieses Lösungsmittel.

Holleman und *Polak* haben bei der rein chem. Bromierung des Toluols, Eisessig als Lösungsmittel angewandt und festgestellt, dass dieser von Bromwasserstoffsäure nicht angegriffen wird. Rec. des Travaux Pays Bas *27* (1908) 435.

Fr. Fichter und seine Schüler haben oft dieses Lösungsmittel bei der elektrolytischen Oxydation und Chlorierung organischer Verbindungen angewandt.

C. G. Schluederberg hat Eisessig elektrolytisch chloriert und gefunden, dass er nur wenig angegriffen wird. Journ. of Phys. Chem. *12* 574. Zentralbl. I (1909) 65.

Auch bei meinen Versuchen habe ich nie eine Chlorierung des Eisessigs festgestellt.

Die zur Elektrolyse anzuwendende Eisessigmenge war durch die Menge Benzol bezw. Toluol und durch die auf Grund der zu entwickelnden Chlormengen berechnete Menge konz. Salzsäure bedingt.

Unter Vermeidung eines unnötigen Ueberschusses an Eisessig habe ich stets darauf geachtet, eine vom Anfang bis zum Ende der Elektrolyse klar bleibende Lösung zu haben; denn nur dann wird es möglich sein, einfache übersichtliche Verhältnisse der elektrolytischen Chlorierung zu schaffen.

Wird unter diesen Bedingungen Benzol oder Toluol elektrolysiert, so ist eine Harzbildung während der Elektrolyse gänzlich ausgeschlossen.

Trotz der Unempfindlichkeit des Eisessigs gegenüber dem elektrolytisch entwickelten Chlor und anderer Vorteile dieses Lösungsmittels ist zu bemerken, dass der Eisessig sich an Nebenreaktionen beteiligt, indem er offenbar die phenolartigen Produkte, welche bei der Elektrolyse entstehen, in Azetate verwandelt, welche ihrerseits nur sehr schwer zu verseifen sind.

Eine einfache Behandlung mit kaltem Alkali genügt nicht dazu, sondern es ist ein längeres und wiederholtes Kochen mit konz. Alkali notwendig, um vollständige Verseifung herbeizuführen.

Dieser Umstand bietet dann grosse Schwierigkeiten bei der Verarbeitung des Rohelektrolytes, hauptsächlich beim Toluol, wo das Rohmaterial äusserst empfindlich ist.

Auf ähnliche Schwierigkeiten und Nebenreaktionen ist wohl auch die Verharzung des Materials und die geringe Ausbeute an wohl charakterierbaren Stoffen bei den Versuchen von *Stehelin* zurückzuführen.

Spezieller Teil.

I. Chlorierung des Benzols.

Als Material verwandte ich käufliches Benzol, das zu diesem Zweck einmal destilliert wurde, um es von der ursprünglichen gelben Farbe sowie auch von einem kleinen Rückstand hochsiedender Verunreinigungen zu befreien.

Ausserdem brauchte ich zu den Elektrolysen gewöhnlichen käuflichen Eisessig und konzentrierte Salzsäure (1.19). Ich arbeitete ohne Rührer im diffusen Licht mit offener Tonzelle unter alleiniger Kühlung des Kathodenraumes.

Ein Stutzen von zirka 1 Liter Inhalt mit 4—5 fach normaler Salzsäure diente als Kathodenraum, in welchen eine Bleischlange tauchte, welche die Tonzelle mit dem Anodenraum umgab. Die vom kalten Wasser durchflossene und gleichzeitig als Kathode wirkende Bleischlange gestattete die Temperatur des Kathodenraumes auf ca. 15° C. zu halten. Als Anode diente ein Platinblechstreifen von 6 cm^2 Oberfläche. Die Stromstärke betrug 6 Amp. Ich arbeitete also mit einer Stromdichte von 1 Amp./cm^2.

Nach Massgabe der Löslichkeit des Benzols in der Mischung von Eisessig und Salzsäure konnte nur eine kleine Menge Benzol auf einmal elektrolysiert werden.

Es wurden in 180 cm^3 Eisessig 7,8 gr Benzol ($^1/_{10}$ Mol) gelöst und dazu allmählich 66 cm^3 konz. Salzsäure zugegeben. Die Lösung war ganz klar.

Im Allgemeinen wird man bei elektrolytischem Arbeiten höher konzentrierte Lösungen anwenden; allein sobald mehr Benzol auf die angegebene Mischung Salzsäure-Eisessig angewandt wird, entsteht eine Emulsion, und dann ist trotz Anwendung eines heftig wirkenden Rührwerkes die Bildung harziger schmieriger Produkte unvermeidlich.

Ich arbeitete nach der Gleichung:

$$2\,[C_6H_6 + 3\,Cl + (3\,Farad)] = C_6H_5Cl + C_6H_4Cl_2 + 3\,HCl.$$

Nach der Gleichung

$$C_6H_6 + 2\,Cl + (2\,Farad) = C_6H_5Cl + HCl$$

verlangen 78 gr Benzol (1 Mol) 2×1609 Amp.-Minuten (1 Farad = 96540 Coulomb = 96540 Amp.-Sekunden = 1609 Amp.-Minuten entwickelt 1 Cl = 35,46 gr Chlor) oder 7,8 gr Benzol $2 \times 160{,}9$ = 321,8 Amp.-Minuten; für die Gleichung nach welcher ich arbeitete sind $3 \times 160{,}9$ = 482,7 Amp.-Minuten notwendig. Es wurde dementsprechend soviel Strom eingeleitet. Ich möchte dabei ausdrücklich betonen, dass die angewandte Strommenge auf Grund von Versuchen und auf Grund der Arbeit von *Stehelin* rein empirisch gewählt wurde. Sie entspricht keinem einheitlichen Substitutionsvorgang, aber es findet auch gar kein solcher statt, auf jedenfall nicht einfach der Vorgang der obiger Gleichung entspricht.

Schon wenige Minuten nach Stromdurchgang liess sich eine Ausscheidung kleiner Kristalle wahrnehmen und zwar zuerst als Ueberzug auf der Anode von paraffinartigem Aussehen; im Verlauf der Elektrolyse setzt sich das Produkt an der kalten Wand der Tonzelle in Form glänzender Kriställchen an.

Während der Elektrolyse entwich stets freies Chlorgas. Es findet also bei der elektrolytischen Chlorierung keine volle Ausnützung des Stromes statt.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Menge der anzuwendenden Salzsäure doch mindestens der Menge des zu entwickelnden Chlors entsprechen muss; andernfalls ist eine allzugrosse Konzentrations-Verminderung der Cl'-ionen und damit eine unerwünschte Begünstigung der Oxydation zu erwarten.

Laut vorliegendem Versuch wurden durch 482,7 Ampère-Minuten 10,64 gr Chlor entwickelt, während in den angewandten 66 cm^3 konz. Salzsäure enthalten waren 28 gr Chlor, daher mehr als doppelt soviel.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Elektrolyt an einem kühlen Ort über Nacht der Ruhe überlassen, zur vollständigen Abscheidung der vorhandenen Kristalle.

Es konnte nie eine Oelausscheidung oder gar eine harzige Masse beobachtet werden; ausser den gebildeten Kristallen blieb alles gelöst.

Am anderen Tag wurden die Kristalle abgesaugt und mit kaltem Eisessig ausgewaschen.

Zur weiteren Reinigung wurden die Kristalle von eventuell vorhandenen phenolartigen Stoffen und vom Chloranil durch Kochen mit konz. Natronlauge befreit, dann wieder abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus einer Mischung von Benzol und wenig Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt lange feine Nadeln, welche schon nach zweimaligem Umkristallisieren einen glatten Schmp. von 223° zeigten. Die Fadenkorrektur des Thermometers betrug 4°, sodass der korrigierte Schmp. 227° ist. Wiederholtes Umkristallisieren zeigte keine Erhöhung des Schmelzpunktes.

Das erhaltene Produkt ist also reines Hexachlorbenzol.

Eine Chlorbestimmung nach Carius gab:

0,2386 gr gaben 0,7209 Ag Cl.

berechnet für C_6Cl_6	gefunden
Cl = 74,72	74,74

Das Hexachlorbenzol ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel und ist in Eisessig, Alkohol und Aether fast unlöslich. In kochendem Benzol löst es sich leicht.

Das Filtrat wurde nach dem Absaugen des Hexachlorbenzols mit dem 10fachen Volumen Wasser versetzt und 24 Stunden der Ruhe überlassen.

Es scheidet sich dabei ein hellgelbes Oel ab, das schwerer ist als die verdünnte Essigsäure. Auf der Oberfläche der letzteren schwammen noch geringe Mengen unangegriffenen Benzols.

Die verdünnte Essigsäurelösung, sowie das Waschwasser nach dem Auswaschen des Oeles waren nur sehr schwach gelb gefärbt.

Weder durch Destillation mit Wasserdampf noch durch Ausschütteln mit organischen Lösungsmitteln liess sich etwas wesentliches darin finden. Diese Mutterlaugen wurden daher für die weiteren Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt.

Das gelbe Oel scheidet nach mehreren Stunden einen pulverförmigen gelben Niederschlag aus. Rascher und vollständiger

geschieht das durch Zugeben einer Mischung gleicher Teile Alkohol und Aether.

Das gelbe Pulver ist wie aus der Analyse hervorgeht Chloranil. Es wurde aus Benzol auskristallisiert und liefert dabei kleine derbe gelbe Kristalle.

Eine Clorbestimmung nach Carius gab:

0,2105 gr gaben 0,4910 Ag Cl.

berechnet für $C_6 Cl_4 O_2$	gefunden
Cl = 57,74	57,70

Nach der Trennung vom Chloranil wurde das verbleibende Oel mit Natronlauge behandelt, zuerst in der Kälte und dann auf dem Wasserbad längere Zeit erwärmt und schliesslich am Rückflusskühler mit konz. Lauge gekocht.

Die Lauge färbt sich ganz dunkel und beim Ansäuren fallen weisse leichte Flocken aus.

Diese wurden abfiltriert und mit Wasserdampf überdestilliert. Sie sind mit Wasserdampf flüchtig, doch genügte einmaliges Ueberdestillieren nicht, die Flocken von geringen Mengen öliger Bestandteile zu befreien. Dieses wurde erzielt nach 4—5maligem Auflösen in Alkali, Fällen mit Säure und Destillieren mit Wasserdampf. Ich erhielt dann ganz weisse Flocken, welche abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet, stechend riechen und zum Husten reizen. Sie sind äusserst löslich in Alkohol und Aether, schwerer löslich in Benzol und in Wasser, und fast unlöslich in Ligroin.

Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhielt ich kleine nadelförmige Kristalle, welche bis 186° bezw. 189° korrigiert schmelzen.

In Uebereinstimmung mit den Literaturangaben *V. Merz* und *W. Weith*, B. *5* (1872) 458; *E. Barral* und *L. Jambon*, Bull. Soc. Chim. Paris *23* (1900) 822 entsprechen diese Kristalle dem Pentachlorphenol.

Eine Chlorbestimmung nach Carius gab:

0,2175 gr gaben 0,5803 Ag Cl.

berechnet für $C_6 Cl_5 OH$	gefunden
Cl = 66,58	66,00

Oft setzen sich diese Nadeln schon während der Destillation mit Wasserdampf im kälteren Teil des Kühlerrohres an.

Wie schon früher erwähnt wurde, kann die Schwierigkeit der Isolierung des Pentachlorphenols nur dadurch erklärt werden, dass es an der Phenolgruppe mit dem Essigsäurerest verestert und in Form dieser Verbindung sehr schwer verseifbar ist. Aehnliches hat *Graebe* gefunden, insofern die Diacetylverbindungen des Tri- und Tetrachlorhydrochinons äusserst beständig sind und erst beim längeren Kochen mit konz. Kalilauge verseift werden. A. *146* (1868) 21.

Die öligen Bestandteile, welche die Flocken verunreinigen, enthielten neben flüssigen chlorierten Kohlenwasserstoffen auch phenolartige Stoffe mit anhaftendem, stechendem, phenolartigem Geruch.

Diese Eigenschaften entsprechen den niedrig chlorierten Phenolen, speziell dem sym. Trichlorphenol und dem Tetrachlorphenol, doch konnte die Gegenwart dieser Stoffe nur durch den Geruch wahrgenommen werden. In Anbetracht der äusserst geringen Mengen war eine Isolierung unmöglich.

Nachdem das Oel durch wiederholtes Behandeln mit Lauge vom grössten Teil des Pentachlorphenols befreit war, wurde es mit etwas angesäuertem Wasser ausgewaschen, sorgfältig mit Chlorkalcium getrocknet und bei gewöhnlichem Druck destilliert.

Erst gegen 300° ist infolge Zersetzung eine Salzsäuregas-Abspaltung bemerkbar.

Es wurde dann nicht weiter destilliert. Der Destillationsrückstand ist beim längeren Kochen mit konz. Lauge ausser geringen Resten von Zersetzungsprodukten fast vollkommen löslich. Durch Ansäuren und Destillieren mit Wasserdampf konnte wieder nur Pentachlorphenol isoliert werden.

Die Salzsäure-Abspaltung während der Destillation rührt also von diesem Körper her, denn in der Tat zersetzt sich Pentachlorphenol bei hoher Temperatur unter Abspaltung von Salzsäure. *Merz* und *Weith* loc. cit.

Bei der fraktionierten Destillation des Oeles stieg das Thermometer gleich am Anfang bis gegen 130° entsprechend dem Siedepunkt des Monochlorbenzols.

Von 30,0 cm^3 Oel = 42,0 gr vom spez. Gew. 1,4 wurden gewonnen:

1. Sdp. 130°—175° = 9,8 cm^3 = 11,0 gr mit spez. Gew. 1,1 entspr. Monochlorbenzol = 26,2 Gew. %
2. Sdp. 175°—200° = 5,4 cm^3 = 6,5 gr mit spez. Gew. 1,2 entspr. Dichlorbenzol = 15,5 Gew. %
3. Sdp. 200°—225° = 3,2 cm^3 = 4,5 gr mit spez. Gew. 1,4 entspr. Trichlorbenzol = 10,7 Gew. %
4. Sdp. 225°—250° = 5,0 cm^3 = 8,5 gr mit spez. Gew. 1,7 entspr. Tetrachlorbenzol = 20,2 Gew. %
5. Sdp. 250°—275° = 2,1 cm^3 = 3,8 gr mit spez. Gew. 1,8 entspr. Pentachlorbenzol = 9,0 Gew. %
6. Sdp. 275°—315° = 1,3 cm^3 = 2,5 gr mit spez. Gew. 1,9 entspr. Hexachlorbenzol = 6,0 Gew. %

Rückstand 3,2 cm^3 = 5,2 gr best. aus Pentachlorphenol 12,4 Gew. %.

Aus der Fraktion (4) Sd. 225—250° kristallisierte beim Abkühlen ein fester Körper aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen, dadurch vom beigemengten Oel befreit, und aus einer Mischung gleicher Teile Benzol und Alkohol umkristallisiert.

Ich erhielt kleine feine Nadeln von Schmp. 137°. Uebereinstimmend mit den Literaturangaben entsprechen diese Kristalle dem 1, 2, 4, 5-sym. Tetrachlorbenzol. *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg* A. *192* (1878) 236.

Eine Chlorbestimmung nach Carius gab:

0,1736 gr gaben 0,4602 Ag Cl.

berechnet für $C_6 H_2 Cl_4$	gefunden
Cl = 65,71	65,70

Aus der Fraktion (5) Sd. 250—275° kristallisiert ebenfalls ein fester Körper, welcher nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol den unscharfen Schmp. von 203—205° zeigte, durch vielmaliges Umkristallisieren wurde der Schmp. bis gegen 220° heraufgebracht. Es handelt sich also um ein mit Tetrachlorbenzol verunreinigtes Hexachlorbenzol.

Eine gründliche Trennung dieser beiden durch Umkristallisieren ist aber sehr schwer infolge der kleinen Unterschiede in

der Löslichkeit in den gewöhnlich gebrauchten Lösungsmitteln, in denen das Hexachlorbenzol schwerer löslich ist als das Tetrachlorbenzol; so gelingt es wohl schliesslich, reines Hexachlorbenzol zu isolieren, aber reines Tetrachlorbenzol aus der Mischung zu gewinnen, ist sehr schwer.

Aus der letzten Fraktion (6) Sd. 275—315°, aus welcher ebenfalls ein fester Körper auskristallisiert, kann man leicht reines Hexachlorbenzol vom Schmp. 227° korrigiert heraus bekommen.

Es wurde noch ausgeführt: Eine Chlorbestimmung nach Carius in der Fraktion (1) Sd. 130—175°:

0,2210 gr gaben 0,3053 Ag Cl.

berechnet für C_6H_5Cl.	gefunden
Cl = 31,5	34,2

Ebenso eine Chlorbestimmung in der Fraktion (2) Sd. 175—200° gab:

0,3024 gr gaben 0,5995 Ag Cl.

berechnet für $C_6H_4Cl_2$	gefunden
Cl = 48,28	49,04

Die beiden niedrigen Fraktionen enthalten also im wesentlichen die Chlorierungsprodukte, wie sie oben in der Tabelle angegeben wurden. Es gelang aber nicht vollkommen reine Präparate zu isolieren, was angesichts der kleinen Oelmenge verständlich ist.

Ausser Tetrachlorbenzol und Hexachlorbenzol liess sich kein fester chlorierter Kohlenwasserstoff isolieren.

II. Versuche über den Einfluss der verschiedenen für die Elektrolyse massgebenden Bedingungen.

Der oben beschriebene Grundversuch lässt erkennen, dass die elektrochemische Chlorierung des Benzols trotz Entwicklung beschränkter Chlormengen bis zum Endstadium verläuft, und dass sie teilweise von Oxydation begleitet ist.

Um aber den Verlauf der Reaktionen völlig zu durchschauen, war es notwendig, die Bedingungen der Elektrolyse nach den verschiedenen Richtungen zu variieren.

Zu diesem Zwecke stellte ich einige Serien von Versuchen an, bei denen jeweilen einer der Faktoren, welche bei der elektrolytischen Chlorierung des Benzols in Betracht kommen konnten, verändert wurde, während alle anderen Umstände konstant erhalten wurden.

Um den Effekt der verschiedenen Bedingungen möglichst einfach zu verfolgen, wurde nur das höchste Chlorierungsprodukt, in den meisten Fällen also das Hexachlorbenzol, und ausserdem das gesamte flüssige Rohprodukt, vor und nach dem Behandeln mit Lauge, berücksichtigt.

Nach Beendigung jeder Elektrolyse wurde wie gewöhnlich das ausgeschiedene Hexachlorbenzol abfiltriert und das flüssige Rohprodukt durch Verdünnen des Eisessigs gefällt.

Das Oel wurde dreimal je 10 Minuten im Scheidetrichter mit konz. Natronlauge geschüttelt unter gelinder Erwärmung auf dem Wasserbad.

Vor und nach der Behandlung mit Lauge wurde das Oel gewogen und bei derselben Temperatur das Volum gemessen, und so das spez. Gew. ungefähr bestimmt.

Der kleine Masstab erlaubte nicht, eine fraktionierte Destillation bei jedem einzelnen Versuch auszuführen. Doch kann durch das spez. Gew. annähernd der Chlorierungsgrad geschätzt werden.

Durch die kurze Behandlung mit Lauge können nicht sämtliche phenolartigen Produkte herausgenommen werden, ausserdem

steckt noch Hexachlorbenzol im flüssigen Teil des Rohproduktes wie aus der vorher ausgeführten Destillation geschlossen werden kann. Die Trennungsmethode ist also nicht absolut, aber trotzdem sind die Zahlen unter sich ohne weiteres miteinander vergleichbar, weil die Verarbeitung des Elektrolyten bei den verschiedenen Versuchen in gleicher Weise ausgeführt worden ist.

Durch Anwendung von Platin-Anoden passender Grösse, sowie durch Hineinbringen einer kleinen Glasschlange zum Kühlen und durch kräftiges Rühren konnte die Temperatur wie auch die Konzentration im Inneren des Anodenraumes konstant gehalten werden.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen niedergelegt.

Tab. I. **Einfluss der Strommenge.**

Alle Zahlen sind auf 1 Mol = 78 gr Benzol umgerechnet:[1])

a) Stromdichte konstant 2 Amp./cm²;
b) Temperatur „ 50° C.;
c) Konzentration „ 0,32 Mol Benzol/Liter Elektrolyt;[2])
d) Es wurde nicht gerührt. Diffuses Licht. Platinanode.

	1.	2.	3.	4.	5.
Strommenge in Farad	2	3	6	9	12
Zu erwartendes Substitutionsprodukt	C_6H_5Cl	$C_6H_5Cl + C_6H_4Cl_2$	$C_6H_3Cl_3$	$C_6H_3Cl_3 + C_6Cl_6$	C_6Cl_6
Gesamtausbeute in gr.	20,9	44,3	75,6	88,2	96,7
Ausbeute in % der Theorie . . .	18,6%	34,1%	41,6	37,7%	34,0%
Das Chlorierungs-Produkt enthält Hexachlorbenzol	8,1%	4,3%	3,95%	4,2%	3,5%
Dto. flüssige chlorierte Kohlenwasserstoffe	77,5%	76,3%	76,7%	76,6%	74,6%
vom spez. Gewicht	1,36	1,40	1,43	1,45	1,45
Pentachlorphenol + Chloranil . .	14,2%	19,6%	19,3%	19,1%	21,8%
Ausbeute pro 1 Farad	10,45 gr	14,77 gr	12,6 gr	9,8 gr	8,06 gr

[1]) Die Versuche selbst sind mit 1/10 Mol = 7,8 gr Benzol ausgeführt.

[2]) 0,32 Mol = 24,96 gr Benzol/Liter Elektrolyt, während beim Grundversuch 7,8 gr Benzol auf 246 cm³ Elektrolyt, somit 31,7 gr Benzol/Liter Elektrolyt angewandt wurden, was 0,406 Mol Benzol/Liter Elektrolyt entspricht.

Schlüsse: 1. Die Stromausbeute ist am günstigsten bei 3 Farad, welche Strommenge keinem bestimmten Substitutionsprodukt entspricht.

2. Die relative Ausbeute an Hexachlorbenzol ist am günstigsten bei geringer Strommenge.

3. Der Ausbeute-Anteil der chlorierten flüssigen Kohlenwasserstoffe ist fast konstant, doch nimmt ihr Chlorgehalt (entsprechend dem spez. Gew.) bei steigender Strommenge zu.

4. Eine rationelle Berechnung der Stoffausbeute ist wegen der Schwierigkeit der Trennung und Wägung der einzelnen Produkte nicht möglich. Die Schätzung aus der Gesamtausbeute ergibt eine Stromausnutzung, die im günstigsten Fall nur 40% ausmacht, und erst bei höherer Konzentration des Benzols (vergl. Tab. IV) steigt. Alle diese Ausbeute-Zahlen sind mit dem Fehler behaftet, dass die sauerstoffhaltigen Produkte gewogen und berechnet sind, wie wenn sie ebenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe wären. Eine direkte Bestimmung des unausgenutzten Chlors ist einstweilen wegen der grossen experimentellen Schwierigkeiten unterblieben.

Tab. II. **Einfluss der Stromdichte.**

a) Strommenge konstant 3 Farad auf 1 Mol = 78 gr Benzol;
b) Temperatur „ 25° (beim 5. Versuch 50°);
c) Konzentration „ 0,44 Mol Benzol/Liter Elektrolyt;
d) Es wurde gerührt. Diffuses Licht. Platinanode.

	1.	2.	3.	4.	5. (50°)
Stromdichte in Amp./cm²	0,0263	0,263	0,50	1,00	2,66
Gesamtausbeute in gr	14,08	31,2	45,02	53,64	50,49
Ausbeute in % der Theorie . . .	10,8%	29,4%	34,7%	41,3%	38,9%
Das Chlorierungs-Produkt enthält Hexachlorbenzol	—	Spuren	2,4%	2,87%	4,3%
Dto. Para-Dichlorbenzol[1]) . . .	17,6%	—	—	—	—
Dto. flüssige chlorierte Kohlenwasserstoffe	68,8%	76,2%	72,2%	71,6%	68,5%
vom spez. Gewicht	1,20	1,35	1,35	1,35	1,40
Pentachlorphenol + Chloranil . .	13,5%	23,8%	25,7%	25,7%	27,1%

[1]) Beim Versuch (1) sind beim Verdünnen des Rohproduktes mit dem 10fachen Volumen Wasser neben dem ausgeschiedenen Oel auch Kristalle zu bemerken. Diese wurden abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Sie zeigen dann einen glatten Schmp. von 52° entsprechend dem Paradichlorbenzol. F. Beilstein und Ap. Kurbatov. A. 176 (1875) 32.

Schlüsse: 1. Nur eine Stromdichte oberhalb 0,26 Amp./cm² liefert überhaupt Hexachlorbenzol; bei niedriger Stromdichte ist sowohl Chlorierungsgrad als Ausbeute ungenügend.

2. Mit steigender Stromdichte wächst die relative Ausbeute an Hexachlorbenzol, aber auch die Ausbeute an Pentachlorphenol und Chloranil.

3. Theoretisch berechnet sollen 2 Mol Benzol = 156 gr 1 Mol Monochlorbenzol und 1 Mol Dichlorbenzol = 259,5 gr, oder auf 1 Mol Benzol also 129,75 gr Chlorierungsprodukt geben.

Wenn man nach diesem Ansatz die praktisch erhaltenen Ausbeuten in Prozenten der theoretischen ausdrückt, so lässt sich erkennen, dass die Ausnützung des Chlors mit der Stromdichte, das heisst mit dem höheren Potential ansteigt.

Bei den Versuchen, wo die Temperatur des Anodenraumes 30° überstieg, benutzte ich einen Rückflusskühler, um die Verflüchtigung des Benzols zu vermeiden. Die Einrichtung war folgende:

Die Tonzelle mit dem Elektrolyt war mit einem breiten, mit Kollodium überzogenen Korkstopfen verschlossen, in den 4 Löcher gebohrt wurden, nämlich je eines für das Thermometer, für die Platin-Anode, für den Rückflusskühler und in der Mitte für den Rührer. Der Glasstab des Rührers konnte in einer etwas weiteren Glasröhre frei herumlaufen. Die Glasröhre tauchte tief in den Elektrolyt.

Die Belichtung im Inneren der Tonzelle war bedeutend geringer als ohne diese Einrichtung.

Tab. III. **Einfluss der Temperatur.**

Alle Zahlen beziehen sich auf 1 Mol = 78 gr Benzol:

a) Konzentration konstant 0,44 Mol Benzol/Liter Elektrolyt;
b) Strommenge „ 3 Farad;
c) Stromdichte „ 0,5 Amp./cm²;
d) Es wurde gerührt. Diffuses Licht. Platinanode.

	1.	2.	3.	4.
Temperatur	15°	23°	46°	69°
Gesamtausbeute in gr	36,13	41,29	52,15	64,87
Ausbeute in % der Theorie . . .	27,9 %	31,8 %	40,0 %	50,0 %
Das Chlorierungs-Produkt enthält Hexachlorbenzol	0,91 %	1,9 %	3,7 %	3,8 %
Dto. flüssige chlorierte Kohlenwasserstoffe	72,5 %	71,5 %	72,5 %	72,1 %
vom spez. Gewicht	1,35	1,35	1,30	1,30
Pentachlorphenol + Chloranil . .	26,6 %	26,6 %	23,8 %	24,1 %

Schlüsse: 1. Mit steigender Temperatur wächst die absolute Ausbeute an Chlorierungsprodukten und die relative Ausbeute an Hexachlorbenzol.

2. Bei höherer Temperatur entsteht absolut und relativ mehr Hexachlorbenzol, dafür aber sind die flüssigen chlorierten Kohlenwasserstoffe, trotzdem ihre Menge scheinbar konstant ist, chlorärmer (abnehmendes spez. Gew.).

3. Die Menge des Pentachlorphenols und Chloranils scheint abzunehmen, wenn die Menge des Hexachlorbenzols steigt. Die Differenzen liegen aber innerhalb der Versuchsfehler.

Tab. IV. **Einfluss der Konzentration des Benzols.**

Alle Zahlen beziehen sich auf 1 Mol = 78 gr Benzol:

a) Strommenge konstant 3 Farad;
b) Stromdichte „ 1 Amp./cm²;
c) Temperatur „ 50°;
d) Es wurde gerührt. Diffuses Licht. Platinanode.

	1.	2.	3.	4.
Konzentration in Mol Benzol pro Liter Electrolyt	(Teilweise Emulsion) 1,23	0,82	0,41	0,20
Gesamtausbeute in gr.	84,4	90,43	57,23	37,35
Ausbeute in % der Theorie . . .	65,1 %	69,7 %	44,2 %	28,8 %
Das Chlorierungs-Produkt enthält Hexachlorbenzol	—	2,02 %	3,02 %	3,9 %
Dto. flüssige chlorierte Kohlenwasserstoffe	78,1 %	76,2 %	74,8 %	76,3 %
vom spez. Gewicht	1,25	1,40	1,40	1,40
Pentachlorphenol + Chloranil . .	21,9 %	21,8 %	22,1 %	19,8 %

Schlüsse: 1. Durch Vergleich der Versuche 2—4 ergibt sich, dass die absolute Ausbeute an Chlorierungsprodukten mit zunehmender Konzentration steigt, dass aber die relative Ausbeute an Hexachlorbenzol im Gegenteil mit zunehmender Verdünnung steigt.

2. Das Verhältnis der alkalilöslichen Produkte weist keine grossen Schwankungen auf.

3. Der Versuch (1) zeigt, wie schädlich das Arbeiten mit Emulsionen ist, indem sowohl die absolute Ausbeute als auch der Chlorierungsgrad gegenüber Versuch (2) niedriger sind, und Hexachlorbenzol gänzlich fehlt.

4. Aus den Stoffausbeuten ergibt sich, dass die Chlorausnutzung umso günstiger wird, je höher die Konzentration an Benzol ist.

Tab. V. **Einfluss des Lichtes.**

Alle Zahlen beziehen sich auf 1 Mol = 78 gr Benzol:

a) Strommenge konstant 3 Farad;
b) Stromdichte „ 0,5 Amp./cm²;
c) Temperatur „ 25°;
d) Konzentration „ 0,44 Mol Benzol/Liter Elektrolyt;
e) Es wurde gerührt. Platinanode.

Belichtungsgrad	1. Im direkten Sonnenlicht	2. Im diff. Licht Vers. (3) Tab. II	3. In der Dunkelkammer
Gesamtausbeute in gr	44,4	45,02	44,7
Ausbeute in % der Theorie	34,2 %	34,7 %	34,5 %
Das Chlorierungsprodukt enthält Hexachlorbenzol	2,6 %	2,4 %	3,8 %
Do. flüssige chlorierte Kohlenwasserstoffe	69,8 %	72,2 %	73,2 %
vom spez. Gewicht	1,30	1,35	1,35
Pentachlorphenol + Chloranil	27,5 %	25,7 %	22,9 %

Schlüsse: 1. Der Einfluss des Lichtes ist bei der Chlorierung des Benzols von untergeordneter Bedeutung und macht sich in der Gesamtausbeute nicht bemerkbar.

2. Immerhin lässt sich feststellen, dass in der Dunkelkammer die Ausbeute an Hexachlorbenzol auf Kosten der alkalilöslichen Produkte steigt.

Tab. VI. **Einfluss des Anodenmateriales.**

Alle Zahlen beziehen sich auf 1 Mol = 78 gr Benzol:

a) Strommenge konstant 9 Farad:
b) Stromdichte „ 2 Amp./cm²;
c) Temperatur „ 50°;
d) Konzentration „ 0,32 Mol Benzol/Liter Elektrolyt;
e) Es wurde gerührt. Diffuses Licht.

	1. Vers (4) aus Tab. I.	2.	3.
Art der Anode	Platin	Graphit	Eisenoxyduloxyd
Gesamtausbeute in gr	88,2	60,5	50,8
Das Chlorierungs-Produkt enthält Hexachlorbenzol [1])	4,2 %	0,5 %	0,15 %
Dto. flüssige chlorierte Kohlenwasserstoffe	76,6 %	69,3 %	65,5 %
vom spez. Gewicht	1,45	1,40	1,40
Pentachlorphenol + Chloranil . .	19,1 %		
(fast ausschliesslich Chloranil bei den Versuchen (2) und (3)		30,2 %	35,5 %

Schlüsse: 1. Das Platin als Anodenmaterial wirkt viel energischer chlorierend als Graphit oder als Eisenoxyduloxyd, indem wohl die Gesamtausbeute als die relative Ausbeute an Hexachlorbenzol am Platin die höchsten Werte erreichen. Auch die zunehmende Bildung von Chloranil an Graphit und Eisenoxyduloxyd ist im gleichen Sinne zu deuten, insofern durch die abnehmende Intensität der Chlorierung die sekundäre Oxydationswirkung mehr zur Geltung verlangt.

2. Die Wirkung des Platins ist zwar ganz bedeutend günstiger als die des Graphits, aber doch nicht spezifisch: es handelt sich also sicher nicht um eine chlorübertragende Wirkung, sondern um einen Effekt der Potentialsteigerung infolge der Passivität des Platins.

[1]) Das Hexachlorbenzol wurde bei Versuch (2) und (3) durch fraktionierte Destillation isoliert.

III. Elektrolytische Chlorierung von chlorierten Benzolen.

Aus den bisherigen Ergebnissen kann man noch nicht ersehen, ob die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte von Anfang an mit der Chlorierung Hand in Hand geht, oder ob erst nach Erreichung eines bestimmten Chlorierungsgrades die sekundäre Oxydation einsetzt. Diese Frage ist speziell im Hinblick auf das Pentachlorphenol interessant, denn es war ja sehr wohl denkbar, dass von Anfang an neben der Chlorierung Oxydation des Benzols zu Phenol eintrete (vergl. *Fr. Fichter* und *R. Stocker*, B. *47* (1914) 2003), und dass dieses bis zum Pentachlorphenol substituiert würde.

Um Aufschluss über diese Frage zu erhalten, wurden Chlorierungsversuche mit den als Zwischenprodukten erkannten Halogenderivaten des Benzols angestellt unter spezieller Berücksichtigung der Bildung von Pentachlorphenol.

Ich stellte mir auf rein chemischem Weg das Monochlorbenzol (Sdp. 132°), das Para-Dichlorbenzol (Schmp. 52°), sowie das sym. 1, 2, 4, 5-Tetrachlorbenzol (Schm. 137°) dar.

In 78 gr Benzol, versetzt mit 8—10 gr Antimontrichlorid, wurde trockenes Chlorgas eingeleitet, bis die auf das gewünschte Produkt berechnete Gewichtzunahme eingetreten war. Hierauf wurde der erhaltene Körper durch fraktionierte Destillation bezw. Kristallisation gereinigt. Das Chlorgas habe ich nach *C. Graebe,* B. *34* (1901) 645 aus Natriumchlorat und roher Salzsäure entwickelt.

Interessant ist die Feststellung, dass auch bei dieser rein chemischen Chlorierung sich schon bei der Bildung von Monochlor- und Dichlorbenzol eine gewisse Menge Chloranil bildet. Dasselbe wurde nachher durch Kochen mit Lauge aus dem Produkt entfernt.

Die elektrolytische Chlorierung der oben dargestellten chlorierten Benzole wurde auf gewöhnliche Weise ausgeführt.

Je $^1/_{20}$ Mol (5,6 gr Monochlorbenzol, 7,3 gr. Para-Dichlorbenzol, 10,8 gr sym. Tetrachlorbenzol) wurde in 200 cm^3 Eisessig und 33 cm^3 konz. Salzsäure bei 50° gelöst und elektrolysiert mit einer Strommenge von 12 Farad pro Mol bei Versuch (2) und (3) und mit einer Strommenge von 6 Farad pro Mol bei Versuch (1). In diesem letzten Versuch war alles gelöst, dagegen bei den Versuchen (2) und (3) waren noch ungelöste Kristalle im Elektrolyt vorhanden und es wurde Salzsäuregas zugeleitet, weil die vorhandene Menge wässerige Salzsäure nicht gereicht hätte, um das sämtliche Chlor zu liefern, das elektrolytisch entwickelt werden sollte.

Das entstandene Produkt wurde qualitativ auf unangegriffenes Material, auf Chloranil, Hexachlorbenzol, niedriger chlorierte Phenole und Pentachlorphenol untersucht. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tab. VII. **Einfluss des Ausgangsmaterials.**

	1.	2.	3
Ausgangsmaterial .	Monochlorbenzol	Para-Dichlorbenzol	sym. Tetrachlorbenzol
Unangegriffenes Material	Vorhanden	Vorhanden	Vorhanden
Chloranil	Vorhanden	Vorhanden	Vorhanden
Hexachlorbenzol . .	Vorhanden	Vorhanden	Vorhanden
niedriger chlorierte Phenole	—	—	—
Pentachlorphenol .	—	—	Vorhanden
	alles gelöst	nicht alles gelöst HCl zugeleitet	nicht alles gelöst HCl zugeleitet

a) Strommenge 6 Farad 12 Farad 12 Farad
b) Stromdichte konstant 2 Amp./cm^2;
c) Temperatur „ 50°;
d) Konzentration „ 0,21 Mol/Liter Elektrolyt;
e) Es wurde gerührt. Diffuses Licht. Platinanode.

Schlüsse: 1. Chloranil tritt unter allen Umständen auf; es ist ein unerwünschtes Nebenprodukt, dessen Bildung nicht vermieden werden kann. Ueber den Weg der Reaktion, ob zuerst

Oxydation oder zuerst Chlorierung eintritt, lässt sich auf Grund vorliegender Versuche nichts aussagen.

2. Pentachlorphenol tritt erst reichlich auf, wenn man vom Tetrachlorbenzol ausgeht; es ist also anzunehmen, dass zuerst eine Chlorierung bis zum sym. Tetrachlorbenzol eintritt, und dass erst von dort ab die Oxydation neben weiterer Chlorierung einsetzen kann.

IV. Chlorierung des Toluols.

Als Material diente käufliches Toluol, welches durch einmaliges Destillieren gereinigt wurde.

Die Bedingungen der Elektrolyse waren ähnlich wie beim Benzol, doch musste hier noch auf den Einfluss des Lichtes Rücksicht genommen werden.

Zum Unterschied von Benzol, wo ich im diffusen Licht arbeitete, habe ich beim Toluol unter vollständigem Lichtabschluss elektrolysiert.

Ein geräumiges Becherglas, in welchem die Elektrolyse ausgeführt wurde, wurde in eine schwarz angestrichene Holzkiste hineingestellt. Durch den Deckel der Kiste wurde die Anode, sowie ein Glasrührer dicht eingeführt.

Die Kiste besass noch an einer Seitenwand zwei Oeffnungen zum Durchlass der für die Kühlung des Kathodenraumes dienenden Bleischlange, sowie eine Glasröhre zum absaugen des überschüssigen Chlorgases, welches sich während der Elektrolyse fortwährend entwickelte.

Der elektrische Strom wurde erst dann geschlossen, wenn die Tonzelle mit dem Elektrolyten vollkommen vor Licht geschützt war. Der Kathodenraum enthielt ca. 4 n. Salzsäure und wurde gekühlt auf ca. 15°. Als Anode diente ein Platinblechstreifen.

Die Stromdichte betrug bei den ersten Versuchen regelmässig 1 Amp./cm². Ich arbeitete nach der Gleichung:

$$2\,[C_6H_5 \cdot CH_3 + 3\,Cl + (3\,Farad)] = C_6H_4Cl \cdot CH_3 + C_6H_3Cl_2 \cdot CH_3 + 3\,HCl$$

und leitete dementsprechend 483 Amp.-Minuten auf $^1/_{10}$ Mol Toluol ein.

Wie beim Benzol konnte wegen der Löslichkeitsverhältnisse nur je $^1/_{10}$ Mol Toluol auf einmal elektrolysiert werden.

In 200 cm³ Eisessig + 66 cm³ konz. Salzsäure (1,19) wurden 9,2 gr Toluol gelöst. Die Lösung war ganz klar. Die Tem-

peratur im Anodenraum betrug 30—35°. Während der Elektrolyse wurde kräftig gerührt.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde das Rohprodukt an einem kühlen Ort über Nacht stehen gelassen. Es konnte keine Ausscheidung von Kristallen wie beim Benzol beobachtet werden, hingegen fand sich am Boden der Tonzelle ein gelbes Oel. Der in Eisessig teilweise gelöste Anteil des Oeles wurde am anderen Tag durch Verdünnen mit dem 10fachen Volumen Wasser gefällt. Nach 24 Stunden wurde alles Oel im Scheidetrichter von der verdünnten Essigsäure getrennt. Die letztere war nur schwach gelb gefärbt und enthielt keine wesentlichen Mengen von Chlorierungsprodukten mehr. Sie wurde nicht weiter berücksichtigt.

Dagegen färbte sich das Wasser, mit welchem das Oel ausgewaschen wurde, fortwährend gelb, schon in der Kälte. Ich kochte darum das Oel auf dem Sandbad am Rückflusskühler in einem Glaskolben mit grossen Portionen Wasser aus, solange noch eine Färbung des letzteren konstatiert werden konnte. Durch Kochen mit Wasser wurden aus den vorhandenen chlorierten Benzylchloriden oder Benzalchloriden, Aldehyde gebildet; sie wurden mit Bisulfitlösung der Oelschicht entzogen.

Die wässerige Bisulfitlösung wurde mit Benzol ausgewaschen, um die chlorierten Kohlenwasserstoffe zu entfernen, darauf mit fester Soda alkalisch gemacht und mit Wasserdampf überdestilliert.

Es gingen in der Tat weisse Flocken eines Aldehyds über, der noch durch geringe Mengen flüssiger chlorierter Kohlenwasserstoffe verunreinigt war. Durch wiederholtes Behandeln mit Bisulfit und Auswaschen mit Benzol wurde der Aldehyd von den flüssigen Beimengungen befreit. Die Flocken, welche bei der Destillation mit Wasserdampf übergingen, wurden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, und aus wässerigem Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt kleine, feine Nädelchen vom Schmp. 110°, laut Literaturangaben entsprechend dem 2, 4, 5-Trichlorbenzaldehyd, *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg*, A. *152* (1869) 239.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Durch Kochen mit Kaliumpermanganat

erhielt ich die entsprechende 2, 4, 5-Trichlorbenzoësäure vom Schmp. 163°.

Da weder ein niedriger chlorierter, noch ein höher chlorierter Aldehyd auf obige Weise isoliert werden konnte, so schliesse ich daraus, dass im Rohprodukt das 2, 4, 5-Trichlorbenzalchlorid vorhanden war, welches beim Kochen mit Wasser in den entsprechenden Aldehyd überging.

Nachdem das Rohprodukt so lange mit Wasser gekocht war, bis sich das Wasser nicht mehr gelb färbte, wurde ein Teil davon mit Lauge behandelt, zuerst mit verdünnter Lauge und in der Kälte, nachher mit konz. Lauge unter Erwärmung auf dem Wasserbad.

Die Lauge färbte sich dunkelrot und beim Ansäuren fielen weisse Flocken aus, die teilweise zu einem dunkeln Oel zusammenfliessen. Das letztere besteht hauptsächlich aus Zersetzungsprodukten.

Durch Destillation mit Wasserdampf ging nur ein ganz geringer Teil über; die Hauptmenge ist mit Wasserdampf nicht flüchtig im Gegensatz zum Pentachlorphenol, welches beim Benzol gefunden wurde und welches flüchtig ist. Der flüchtige Teil riecht phenolartig, ist aber eigentlich nur durch den Geruch nachweisbar; die ganz geringen kaum sichtbaren Mengen erlaubten nicht, etwas Einheitliches herauszubekommen.

Die Reinigung des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Teiles konnte nicht durch Auflösen in Alkali und Fällen mit Säuren ausgeführt werden, denn bei jeder derartigen Behandlung ging ein Teil der Substanz unter erneuter Zersetzung verloren. Ich führte die Reinigung darum durch wiederholtes Kochen mit verdünnter Essigsäure und wässerigem Alkohol aus, und zwar mit dem Rückstand, der bei der Destillation der Hauptmenge des Rohproduktes, unter vermindertem Druck erhalten wurde.

Ich erhielt schliesslich kleine hell-gelbe Nadeln, welche beim Trocknen einen schwachen, an Chinon erinnernden Geruch entwickeln. Der Schmp. lag bei 186 bezw. 190° korrigiert. Mehrmaliges Umkristallisieren gab keine Erhöhung des Schmelzpunktes mehr.

Die aus der Mutterlauge erhaltenen nadelförmigen Kristalle sind weniger gelb und zeigen den unscharfen Schmp. 183—185° bezw. 187—189 korrigiert.

Eine Chlorbestimmung nach *Carius* sowie eine Elementaranalyse mit dem reineren Produkt vom Schmp. 190° gab:

0,1080 gr gaben 0,2637 Ag Cl
0,2076 „ „ 0,2123 CO_2 und 0,0168 H_2O

berechnet für $C_7 H_3 O_2 Cl_5$	gefunden
Cl = 59,9	60,4
C = 28,4	27,8
H = 1,1	0,9
O = 10,6	10,9

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab:

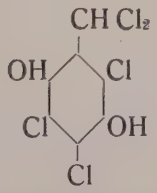
0,35 gr Substanz in 10,08 gr Benzol gelöst zeigen eine Siedepunkt-Erhöhung von 0,343° C.

berechnet für $C_7 H_3 O_2 Cl_5$	gefunden
296	270

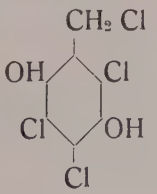
Es wurden auch einmal aus neu dargestelltem Material durch vielmaliges Umkristallisieren etwas gelbere Kristalle erhalten und eine Chlorbestimmung nach *Carius* gab:

0,1502 gr gaben 0,3790 Ag Cl.
gefunden Cl = 62,4

Aus den Analysenzahlen geht hervor, dass der phenolartige Körper, dessen Isolierung so viele Schwierigkeiten bietet, ein chloriertes Toluhydrochinon ist und zwar das 2, 4, 5-Trichlor-3, 6-dioxy-benzalchlorid von der Formel



Ein Tetrachlortoluhydrochinon von der Formel



und vom Schmp. 228° ist von *W. Richter*, B. *34* (1901) 4296 beschrieben worden. Leider fehlen dort Angaben über das Verhalten bei der Destillation.

Der Körper, den ich erhalten habe, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, etwas schwerer löslich in Essigsäure und noch schwerer löslich in Wasser. Beim Erhitzen riecht er nicht stechend, wie das Pentachlorphenol und wie schon erwähnt, ist er bei der Destillation mit Wasserdampf nicht flüchtig. Bei der trockenen Destillation, auch bei vermindertem Druck zersetzt er sich leicht unter Abspaltung von Salzsäuregas.

Leider gelang es nie, grössere Mengen des Körpers in reinen Zustand zu isolieren, weil er sich eben sowohl bei der Destillation als beim Isolieren durch Auflösen in Alkali und Wiederausfällen mit Säure zersetzte.

Offenbar bestand auch im Rohprodukt der Elektrolyse eine fernere Schwierigkeit, die schon beim Benzol erwähnt wurde.

Das Pentachlortoluhydrochinon hätte doch allen Erwartungen nach aus dem Gemisch der chlorierten Kohlenwasserstoffe durch wässeriges Alkali extrahiert werden können. Allein dies gelang nie durch einfache Behandlung mit kalter verdünnter Natronlauge: also ist das Pentachlortoluhydrochinon zunächst in einer Form vorhanden, die in Alkali unlöslich ist, d. h. als Azetat. Erst durch Kochen mit Alkali lässt sich der Ester verseifen, doch erleidet dabei das Pentachlortoluhydrochinon tiefgreifende Zersetzung unter Dunkelfärbung, und dann ist es grösstenteils verloren.

Der Körper ist in reinem Zustand ziemlich beständig beim Kochen mit Eisenchlorid und Kaliumpermanganat. Ich erhielt allerdings dabei einen viel gelberen Körper, welcher einen unscharfen Schmp. von 140—145° zeigte. Die kleinen Mengen erlaubten keine weitere Untersuchung; es handelt sich voraussichtlich um das entsprechende Chinon. Nach Behandlung eines Teiles des Rohproduktes mit Lauge wurde das Oel mit etwas angesäuertem Wasser ausgewaschen, sorgfältig mit Chlorkalcium getrocknet und bei einem verminderten Druck von 10—12 mm destilliert.

Gegen 200° tritt aber eine reichliche Abspaltung von Salzsäure ein, wodurch die weitere Destillation verunmöglicht wird.

Die Salzsäure-Abspaltung dürfte von dem Pentachlortoluhydrochinon herrühren, welches schon bei 200° sogar unter vermindertem Druck sich zersetzte und welches nicht ganz entfernt worden war.

Dagegen müssen die chlorierten Kohlenwasserstoffe unzersetzt destillierbar sein.

Ich verfuhr darum mit der Hauptmenge des Rohproduktes nach dem Auskochen mit Wasser folgendermassen:

Ich behandelte das Oel nur in der Kälte mit verdünnter Natronlauge, wusch es mit angesäuertem Wasser aus, und trocknete es äusserst sorgfältig mit Chlorkalcium und dann destillierte ich aus einer Retorte, d. h. also mit geringer Steighöhe des Dampfes, solange als das Oel glatt überging, unter einem verminderten Druck von 10—12 mm.

Der Rückstand in der Retorte betrug 30—35% des angewandten Rohöls, er wurde auf das Pentachlortoluhydrochinon verarbeitet, während das überdestillierte Oel nachher mehrere Male aus einem *Claisen*'schen Fraktionierkolben unter vermindertem Druck bei 10—12 mm destilliert wurde.

Aus 25 cm³ wurden gewonnen:

1.	Sdp. 55—60°	= 3,2 cm³	farblose	Flüssigkeit	riecht	angenehm
2.	„ 60—80°	= 0,5 „	„	„	„	„
3.	„ 80—90°	= 5,5 „	„	„	„	„
4.	„ 90—120°	= 0,6 „	hellgelbe	„	„	„
5.	„ 120—130°	= 4,8 „	„	„	„	„
6.	„ 130—170°	= 1,6 „	„	„	„	„
7.	„ 170—180°	= 2,8 „	„	„	mit festen Ausscheidungen	
8.	„ 180—190°	= 1,8 „	„	„	„	
9.	„ 190—205°	= 3,0 „	gelbe	„	erstarrt bei Zimmertemperatur	
	Rückstand	= 1,2 „	enthält hydrochinonartige Produkte.			
		25,0 cm³				

Fraktion (1) Sd. 55°—60° gab bei einer Chlorbestimmung nach *Carius*:

0,1754 gr gaben 0,1970 Ag Cl.

berechnet für $C_6H_4Cl \cdot CH_3$	gefunden
Cl = 28,0	27,8

sie entspricht also den Monochlortoluolen.

Fraktion (3) Sd. 80—90° gab bei einer Chlorbestimmung:

0,3626 gr gaben 0,5913 Ag Cl.

berechnet für $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_3$	gefunden
Cl = 44,1	40,4

sie entspricht sehr nahe den Dichlortoluolen.

Eine Chlorbestimmung in der Fraktion (5) Sd. 120—130° gab:

0,1950 gr gaben 0,4247 Ag Cl.

berechnet für $C_6H_2Cl_3 \cdot CH_3$	gefunden
Cl = 54,6	53,9

sie entspricht den Trichlortoluolen.

Die Fraktionen (7) und (8) Sd. 170—190° schieden beim Stehen einen festen Körper aus.

Nach mehreren Wochen schied auch die Fraktion (6) 130—170° denselben festen Körper aus.

Der aus den Fraktionen vom Sd. 170—190° ausgeschiedene feste Körper wurde abfiltriert und dann im filtrierten Oel eine Chlorbestimmung durchgeführt.

0,3338 gr gaben 0,8772 Ag Cl.

berechnet für $C_6HCl_4 \cdot CH_3$	Cl = 61,7
„ „ $C_6Cl_5 \cdot CH_3$	Cl = 67,1
gefunden	Cl = 65,0

Es liegt offenbar eine Mischung von Tetrachlortoluol und Pentachlortoluol vor.

Die Fraktion (9) Sd. 190—205° erstarrt in der Vorlage zu einer gelben kristallinischen von Oel durchdrängten Masse. Durch Absaugen des Oeles und Auswaschen mit kaltem Alkohol, in welchem das Oel leicht, der feste Körper aber nur schwer löslich ist, und nach dem Umkristallisieren des Rückstandes aus heissem Alkohol erhielt ich kleine farblose Tafeln vom glatten Schmp. 103°.

In Uebereinstimmung mit den Literaturangaben entspricht dieser Körper dem Hexachlortoluol=Pentachlorbenzylchlorid. *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg*, A. *150* (1869) 303.

Eine Chlorbestimmung nach *Carius* gab:

0,1184 gr gaben 0,3415 Ag Cl.

berechnet für $C_6Cl_5 \cdot CH_2Cl$	gefunden
Cl = 71,21	71,37

Der „feste Körper", welcher aus den Fraktionen Sd. 130—190° auskristallisiert war, wurde nach dem Absaugen mit kaltem Alkohol

ausgewaschen und aus einer Mischung von Alkohol und Benzol auskristallisiert. Ich erhielt lange Nadeln vom Schmp. 217° bezw. 221° korrigiert. Nach vielmaligem Umkristallisieren steigt der Schmp. bis 219,5 bezw. 223,5° korrigiert. Der Körper erschien vollkommen einheitlich, weder durch weiteres Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln noch durch Sublimation konnte der Schmp. erhöht werden. Er verhält sich in seinen Eigenschaften gegen Reagentien und Lösungsmittel wie das Hexachlorbenzol.

Auffällig ist es, dass dieser Körper mit den Dämpfen der niedrig chlorierten Kohlenwasserstoffe so leicht übergegangen ist.

Ich stellte nun Vergleichsversuche mit Hexachlorbenzol an. Sowohl das Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 270° als auch ein längeres Kochen mit Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung zeigte keine wesentlichen Unterschiede. Dagegen ergab das Kochen mit grossem Ueberschuss von Chromsäure in Eisessig eine Differenz, insofern durch dieses Oxydationsmittel offenbar das Pentachlortoluol, welches einen Teil dieses Körpers bildete, zerstört wurde.

Reines Hexachlorbenzol erfuhr bei 24stündigem Kochen einen Verlust von 8%.

Der feste Körper erfuhr bei 5stündigem Kochen einen Verlust von 38%.

Eine Chlorbestimmung nach *Carius* vom festen Körper gab:

I. vor dem Kochen mit Chromsäure: 0,2045 gr gaben 0,5867 Ag Cl.
II. nach „ „ „ „ 0,1644 „ „ 0,4869 Ag Cl.

gefunden in	I.	II.
Cl =	71.0	73,3

Ebenso zeigte ein Schmelzpunktvergleich entsprechende Aenderung:

	fester Körper	Hexachlorbenzol
Vor dem Erhitzen mit Wasser im zugeschmolz. Rohr =	219,5°	223,0°
Nach „ „ „ „ „ „ „ =	219,8°	223,0°
„ „ Kochen mit Chromsäure in Eisessig =	222,6°	223,0°

Ich kam durch diese Versuche zur Ueberzeugung, dass der „feste Körper“ aus einer Mischung von ca. $^3/_5$ Hexachlorbenzol + $^2/_5$ Pentachlortoluol bestehe.

Ich führte noch eine Elementaranalyse aus mit folgendem Ergebnis:

0,2217 gr gaben 0,2288 CO_2 und 0,0144 H_2O

berechnet für $^3/_5$ C_6Cl_6 + $^2/_5$ $C_6Cl_5 \cdot CH_3$	gefunden
C = 27,9	28,2
H = 0,4	0,7
Cl = 71,7	71,0

Durch den niedrigen Chlorgehalt und den etwas zu niedrigen Schmelzpunkt war ich überzeugt, dass neben dem, bei energischer Chlorierung nie fehlenden Hexachlorbenzol, auch Pentachlortoluol vorhanden sein müsse; darum untersuchte ich sorgfältig die Mutterlaugen, aus denen das analysierte Material auskristallisiert war.

Die aus der Mutterlauge gewonnenen Kristalle wurde längere Zeit am Rückflusskühler mit Permanganat gekocht. Ich erhielt dabei geringe Mengen einer Säure vom Schm. 188—190°, vielleicht eine Mischung der 2, 3, 4, 5-Tetrachlorbenzoësäure, welche welche bei 186° schmilzt, mit der Pentachlorbenzoësäure, welche bei 199° schmilzt.

Die geringen Mengen erlaubten nicht, die Säuren zu trennen und rein darzustellen.

Nach Entfernung der Säuren blieb im Kolben ein fester, teilweise geschmolzen gewesener Körper zurück. Dieser wurde aus Benzol und Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt kleine feine Nadeln von Schmp. 214 bezw. 218° korrigiert. In Uebereinstimmung mit den Literaturangaben entspricht dieser Körper dem Pentachlortoluol. *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg*, A. *150* (1896) 269.

Eine Chlorbestimmung nach *Carius* gab:

0,0968 gr gaben 0,2632 Ag Cl.

berechnet für $C_6Cl_5 \cdot CH_3$	gefunden
Cl = 67,1	67,3

Aus der Mutterlauge schied sich ein weiterer fester Körper ab, welcher schon auf dem Wasserbad schmolz. Ich glaubte zuerst, es handle sich um das 2, 3, 4, 5-Tetrachlortoluol, welches bei 96° schmilzt.

Allein durch Umkristallisieren aus heissem Alkohol erhielt ich farblose kleine Tafeln vom Schmp. 103° entsprechend dem

Hexachlortoluol, welches schon bei der fraktionierten Destillation isoliert worden war.

Eine Chlorbestimmung nach *Carius* bestätigte dies.

0,1930 gr gaben 0,5545 Ag Cl.

berechnet für $C_6Cl_5 \cdot CH_3$	gefunden
Cl = 71,21	71,07

Die Ergebnisse dieser ersten Versuche mit 1 Amp./cm² Stromdichte zeigen:

Das Hauptprodukt bildet die Serie der im Kern chlorierten Toluole von Mono- bis zum Pentachlortoluol.

Der Nachweis des letzten ist besonders wichtig, denn es wird dadurch nicht nur die so notwendige Aufklärung für die Resultate *Stehelin's* gegeben, der ebenfalls ein zu niedrig schmelzendes, sich aber sonst wie Hexachlorbenzol verhaltendes Endprodukt erhielt, sondern es wird durch die Isolierung des Pentachlortoluols auch endgültig bewiesen, das die elektrochemische Chlorierung des Toluols im wesentlichen ausschliesslich im Kern verläuft, nicht nur bezüglich des ersten eintretenden Chloratoms, sondern bis zum letzten substituierbaren Kernwasserstoff.

Einen weiteren Beweis dafür liefert das isolierte Pentachlorbenzylchlorid.

Bei der energischen Chlorierung auf rein chemischem Weg entsteht immer als Endprodukt Hexachlorbenzol wie *V. Merz* und *W. Weith*, B. *16* (1883) 2869 das gezeigt haben.

Auch unter den Bedingungen wie ich arbeite, nämlich mit einer Stromdichte von 1 Amp./cm² ist der Effekt der weitgehenden Chlorierung schliesslich das Hexachlorbenzol.

Dasselbe entsteht dadurch, dass zuerst sämtliche Kernwasserstoffatome substituiert werden; dann tritt weiter Seitenkettensubstitution ein, bis endlich an Stelle der Bildung des nicht existenzfähigen Oktochlortoluols die Seitenkette abgespalten wird unter Bildung von Hexachlorbenzol.

Allerdings tritt offenbar daneben auch eine sekundäre Seitenkettensubstitution ein: bei *Stehelin's* Versuchsanordnung, wo das Licht nicht ausgeschlossen war, erfolgte schon nach Einführung

eines Kernchlors der Angriff der Seitenkette, durch das überschüssige gelöste Chlor; bei meiner Versuchsanordnung ist aber bereits auf Grund dieser ersten Serie zu sagen, dass vermutlich erst das vierte Chloratom die Seitenkette angreift; dafür spricht die Isolierung des 2, 4, 5-Trichlorbenzalchlorids und der 2, 4, 5-Trichlorbenzoësäure, sowie die allerdings noch nicht endgültig bewiesene Formel des 2, 4, 5-Trichlor 3, 6-Dioxybenzalchlorids, das als unerwünschtes Nebenprodukt durch seine Zersetzlichkeit so grosse Schwierigkeiten bei der Trennung der verschiedenen Chlorierungsprodukte veranlasst hat.

V. Versuche mit kleinerer Stromdichte.

Wie die Erfahrung beim Benzol lehrte, durfte ich auch beim Toluol erwarten, durch Anwendung kleinerer Stromdichten zu reinen niedriger chlorierten Kohlenwasserstoffen zu gelangen.

Versuche mit einer Stromdichte von 0,01 Amp./cm²: In 300 cm³ Eisessig wurde $^1/_{10}$ Mol = 9,2 gr Toluol gelöst und dazu 132 cm³ konz. Salzsäure zugesetzt. Die Lösung war ganz klar.

Ich elektrolysierte wie gewöhnlich im Dunkeln, mit Rührer, bei einer Temperatur von 30° C.

Als Anode diente ein grosses Platinblech von 140 cm² Oberfläche, das mit Glasklammern an der Wand des Elektrolysiergefässes befestigt war, damit es durch den intensiv wirkenden Rührer nicht verborgen wurde. Der Kathodenraum mit der zum Kühlen dienenden Bleischlange war diesmal im Inneren der Tonzelle, die Bleischlange diente gleichzeitig als Kathode. Die Stromstärke war 1,4 Ampères, die Stromdichte betrug also 0,01 Amp./cm² an der Anode.

Ich arbeitete nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + 6\,Cl\ (+\,6\ Farad) = C_6H_2Cl_3 + 3\,HCl$$

und leitete dementsprechend 966 Amp. Minuten ein.

Nach Beendigung der Elektrolyse war keine Oelausscheidung wie gewöhnlich zu bemerken. Dagegen entstand beim Verdünnen mit dem 10fachen Volumen kalten Wassers zum erstenmal eine feste kristallinische Fällung neben etwas beigemengtem Oel.

Der feste Stoff wurde vom Oel befreit (durch Absaugen) und aus Alkohol umkristallisiert; ich erhielt lange dünne Säulen vom glatten Schmp. 82°, in Uebereinstimmung mit den Literaturangaben, entsprechend dem 2, 4, 5-Trichlortoluol. *J. B. Cohen* und *H. D. Dakin.* J. chem. Soc., London *81* (1902) 1333.

Eine Chlorbestimmung nach *Carius* gab:

0,1722 gr gaben 0,3793 Ag Cl.

berechnet für $C_6H_2Cl_3 \cdot CH_3$	gefunden
Cl = 54,57	54,49

Das 2, 4, 5-Trichlortoluol ist in kaltem Alkohol schwer löslich, dagegen sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, es besitzt einen schwachen Geruch.

Das neben dem 2, 4, 5-Trichlortoluol erhaltene Oel färbt das Waschwasser nicht, ebenso konnte bei der Behandlung mit konz. Lauge weder in der Kälte noch beim Kochen eine Färbung der Lauge beobachtet werden.

Bei Anwendung einer Stromdichte von 0,01 Amp./cm² entsteht also kein phenolartiger Körper, respektive kein gechlortes Hydrochimon.

Das Oel wurde nach dem Trocknen mit Chlorkalcium bei gewöhnlichem Druck destilliert. Es ist keine Salzsäure-Abspaltung wahrnehmbar. Der Rückstand im Kolben betrug weniger als 5% des angewandten Materials, er ist unlöslich in Alkalien und besteht aus Kohle. Nach ca. 12 mal wiederholter Destillation bei gewöhnlichem Druck wurden aus 47 cm³ Oel (aus $^6/_{10}$ Mol Toluol) folgende Fraktionen erhalten:

1.	Sdp. 145—155 =	4,5 cm³ =	9,6 Vol %	entsprech.	d. Orthochlortoluol;
2.	„ 155—160 =	3,8 „ =	8,1 „ %	„	Ortho + Parachlortoluol;
3.	„ 160—162 =	12,0 „ =	25,6 „ %	„	Parachlortoluol:
4.	„ 162—195 =	4,5 „ =	9,2 „ %	„	Mono + Dichlortoluol;
5.	„ 195—196 =	8,9 „ =	18,9 „ %	„	2, 4-Dichlortoluol;
6.	„ 196—225 =	4,3 „ =	9,2 „ %	„	Di + Trichlortoluol;
7.	„ 225—232 =	7,5 „ =	16,0 „ %	„	2, 4, 5-Trichlortoluol;
	Rückstand =	1,5 „ =	3,4 „ %	aus der	Differ. berechnet.
		47,0	100,0		

Ein Teil dieser Fraktionen wurde nach *O. Emmerling*, B. *8* (1875) 880 mit Permanganat oxydiert.

Ich erhielt dabei aus der Fraktion (1) Sd. 145—155°, die Ortho-Chlorbenzoësäure vom Schmp. 137°.

Aus der Fraktion (3) Sd. 160—162° erhielt ich die Parachlorbenzoësäure vom Schmp. 237°.

Aus der Fraktion (5) Sd. 195—196°, erhielt ich die 2, 4-Dichlorbenzoësäure vom Schmp. 158°.

Eine Chlorbestimmung mit dieser Fraktion gab:

0,2286 gr gaben 0,4070 Ag Cl.

berechnet für $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_3$	gefunden
Cl = 44,1	Cl = 44,1

sie entspricht also in Uebereinstimmung mit den Literaturangaben dem 2, 4-Dichlortoluol, *E. Seelig*, A. *237* (1887) 162, während die vorherigen Fraktionen (1) und (3) dem Orthochlortoluol und Parachlortoluol entsprechen.

Die Fraktion (7) Sd. 225—232° erstarrte über Nacht. Am anderen Tag beim Absaugen des beigemengten Oeles wurden farblose Säulen vom Schmp. 82°, entsprechend dem schon isolierten 2, 4, 5-Trichlortoluol erhalten.

Bei der Oxydation dieses Oeles konnte nur eine Säure vom Schmp. 163° entsprechend der 2, 4, 5-Trichlorbenzoësäure erhalten werden.

Aus diesem Versuch ist zu schliessen, dass bei Anwendung einer Stromdichte von 0,01 Amp./cm² die Chlorierung nur bis zum Trichlortoluol erfolgt, und dass der Weg über Ortho- und Para-Chlortoluol und über das 2, 4-Dichlortoluol geht.

Ebenso ist daraus zu schliessen, dass bis zur Einführung von drei Chloratomen in den Kern keine Seitenketten-Substitution erfolgt.

Versuche mit Stromdichten unter 0,01 Amp./cm².

Unter den gleichen Bedingungen wie im vorigen Versuch führte ich eine Elektrolyse mit einer Stromdichte von 0,005 Amp./cm² aus.

Ich erhielt dabei neben wenig unangegriffenem Toluol nur Mono- und Dichlortoluole.

Weder im Rohprodukt noch bei der fraktionierten Destillation konnte etwas Festes beobachtet werden.

Beim Kochen mit konz. Alkali konnte kein in Alkali löslicher Stoff ausgezogen werden.

Aus diesem Versuch ist zu schliessen, dass bei Anwendung von Stromdichten unter 0,01 Amp./cm² ebenso wie bei Anwendung einer Stromdichte von 0,01 Amp./cm² die Chlorierung nur die niedrigsten Stufen erreicht; und weiter dass unter diesen Bedingungen auch Körper von phenolartigem bezw. hydrochinonartigem Charakter fehlen.

Versuche mit Stromdichten zwischen 0,01 Amp./cm² und 1 Amp./cm².

Unter sonst gleichen Bedingungen wurde elektrolysiert mit Stromdichten von 0,05 Amp. cm² und von 0,1 Amp./cm².

Das bei diesen Versuchen erhaltene Rohprodukt unterschied sich nicht wesentlich von dem Rohprodukt, welches mit einer Stromdichte von 1 Amp./cm² erhalten worden war, und dessen ausführliche Verarbeitung bereits geschildert wurde.

Das Produkt enthält gechlortes Toluhydrochinon und konnte darum bei gewöhnlichem Druck nicht destilliert werden, ohne gewaltige Abspaltung von Salzsäure. Unter vermindertem Druck verläuft die Destillation wie beim Versuch mit 1 Amp. cm² Stromdichte. Der aus den höheren Fraktionen auskristallisierende feste Körper zeigte dem Schmp. 218 –220° und war also bereits eine Mischung von Pentachlortoluol und Hexachlorbenzol.

Andere feste Chlorierungsprodukte konnten nicht isoliert werden. Aus den alkalilöslichen Anteilen konnte durch wiederholte Reinigung das oben beschriebene Pentachlortoluhydrochinon (entsprechend dem 2, 4, 5-Trichlorbenzalchlorid) vom Schmp. 189—190° erhalten werden.

Aus diesen Versuchen ist zu schliessen, dass oberhalb einer Stromdichte von 0,01 Amp. cm² eine Verzweigung im Weg der Chlorierung eintritt.

Zunächst bildet sich wie bei niedriger Stromdichte in normaler Reaktionsfolge 2, 4, 5-Trichlortoluol; während indes ein Teil desselben der weiteren Chlorierung im Kern unterliegt, unter Bildung von Pentachlortoluol, wobei man weiter über Hexachlortoluol durch Abspaltung der Seitenkette bis zum Hexachlorbenzol gelangt, erfolgt an einem andern Teil des Materials Chlorierung in der Seitenkette unter Bildung von 2, 4, 5-Trichlorbenzalchlorid, und darauf Oxydation zu dem 2, 4, 5-Trichlor-, 3, 6-Dioxybenzalchlorid.

Durch diesen letzten leicht zersetzlichen Körper ist nun die fraktionierte Destillation, sowie die Isolierung auch der einfachen chlorierten, sauerstoffreien Produkte ausserordentlich erschwert,

denn diese sind immer durch geringe Mengen des chlorierten Hydrochinons verunreinigt, und können nur schwierig davon völlig befreit werden.

Versuche mit Graphit-Anoden.

Ich stellte einen Versuch mit Graphit-Anode an, mit einer Stromdichte von 1 Amp. cm^2, sonst unter denselben Bedingungen wie bei den letzten Versuchen.

Ich erhielt genau dieselben Erscheinungen sowie dieselben Produkte wie mit Platinanoden.

Es ist also kein wesentlicher Unterschied bei der Elektrolyse von Toluol, ob man Platin- oder Graphit-Anoden anwendet.

Aus diesem Versuch lässt sich nicht voraussagen, ob quantitativ die Chlorierung ebensoweit wie mit Platinanoden geht.

Elektrolytische Chlorierung von 2, 4, 5-Trichlortoluol.

Von dem durch Elektrolyse erhaltenen Trichlortoluol wurde 1,0 gr in 200 cm^3 Eisessig + 66 cm^3 konz. Salzsäure gelöst, und mit einer Strommenge von 12 Farad auf 1 Mol und einer Stromdichte von 1 Amp./cm^2 unter den gewöhnlichen Bedingungen elektrolysiert.

Ich erhielt neben etwas öligem Produkt auch den hydrochinonartigen Körper, von den schon erwähnten Eigenschaften.

Die öligen Produkte, vermutlich ein Gemenge von höher chlorierten Produkten, konnten wegen der kleinen Menge sowie wegen der vorhandenen phenolartigen bezw. hydrochinonartigen Körper nicht glatt identifiziert werden.

Aus diesem Versuch ist zu schliessen, dass die Bildung von phenolartigen bezw. hydrochinonartigen Produkten schon aus dem Trichlortoluol erfolgt, ganz ähnlich wie beim Benzol das Pentachlorphenol aus dem Tetrachlorbenzol entsteht.

VI. Zusammenstellung der Resultate.

A. Benzol.

1. Haupterfordernis für eine glatte elektrolytische Chlorierung ist die Herstellung einer vollkommen klaren Lösung des Kohlenwasserstoffs, erzielt durch Mischung von Eisessig mit der notwendigen Menge wässeriger Salzsäure in einem solchen Verhältnis, dass das zu chlorierende Benzol und dessen niedrige Chlorierungsprodukte während des ganzen Versuchs gelöst bleiben.

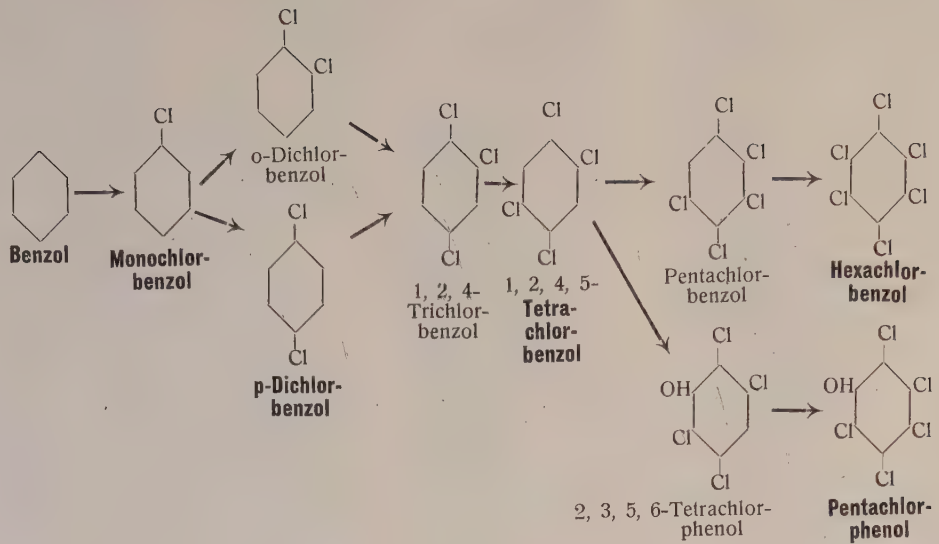
2. Die Reaktion ist im wesentlichen Substitution von Chlor, neben sekundär eintretender Oxydation unter Bildung von Chloranil und Pentachlorphenol. Addition wurde nie beobachtet.

3. Das Licht ist von geringem Einfluss: Lichtabschluss befördert die Substitution.

4. Durch Versuche mit verschiedenen Stromdichten und unter Anwendung verschiedener Chlorierungsstufen als Ausgangsmaterial wurde ermittelt, dass der Weg der Chlorierung in normaler Weise bis zum Tetrachlorbenzol verläuft und von dort einerseits zum Hexachlorbenzol, anderseits zum Pentachlorphenol führt: das Schema gibt die isolierten Zwischenstufen in Fettdruck, die hypothetischen in gewöhnlicher Schrift.

5. Gegenüber der rein chemischen Chlorierung weist die elektochemische Chlorierung den wesentlichen Unterschied auf, dass ein Chlorüberträger nicht erforderlich ist. Die Vermutung, dass intermediär gebildetes Platinchlorid als Chlorüberträger wirke ist nicht stichhaltig, weil Graphitanoden und Eisenoxyduloxydanoden qualitativ dieselben Produkte geben wie Platinanoden.

6. Die elektrochemische Substitution ist somit darauf zurückzuführen, dass das anodisch entwickelte Chlor in atomarer Form auf den Kohlenwasserstoff einwirkt.



Die Bildung des Chloranils wurde in diesem Schema nicht berücksichtigt.

7. Je nach dem Potential, unter dem das atomare Chlor zur Entwicklung kommt, verläuft seine Einwirkung mehr oder weniger intensiv. Darum wirken glatte Platinanoden, an denen eine „Passivität" für Chlor und eine Ueberspannung für die Chlorentwicklung herrscht, besonders intensiv chlorierend.

8. Bei einer Stromdichte oberhalb 0,26 Amp. cm^{-2} entsteht an Platinanoden direkt Hexachlorbenzol, auch wenn die Strommenge lange nicht hinreicht, um alles vorhandene Benzol auch nur in Dichlorbenzol überzuführen.

9. Durch passende Steigerung der Stromdichte kann man an Platinanoden ohne jeden Chlorüberträger geradezu präparativ in kurzer Zeit kleine Mengen reinen Hexachlorbenzols gewinnen, das aus der Mischung Essig-Salzsäure sofort auskristallisiert, während alle Zwischenprodukte gelöst bleiben.

10. Bei höherer Stromdichte (1—2 Amp. cm^{-2}) wird die Bildung des Endproduktes begünstigt durch Verarmungserscheinungen (Verminderung der Konzentration) an der Anode und durch Temperatur-Steigerung; denn diese beiden Faktoren wirken an sich günstig auf die Ausbeute an Hexachlorbenzol.

11. Infolge der Perchlorierung des Benzols bei hoher Stromdichte steht die Ausbeute in gar keinem rationalem Verhältnis zur Strommenge; es wurde empirisch gefunden, dass die Ausbeute an chlorierten Produkten pro Farad am grössten ist, wenn die Strommenge 3 Farad auf 1 Mol Benzol beträgt, was keinem einfachen Substitutions-Vorgang entspricht.

12. Die Chlorausnutzung ist umso günstiger, je konzentrierter der Elektrolyt an Benzol ist; dies entspricht den allgemeinen Erfahrungen bei elektrochemischen Reaktionen. Die Chlorausnutzung ist aber bei gleichbleibender Konzentration umso günstiger, je höher die Stromdichte und somit das Anodenpotential liegt, weil nur das bei hohem Potential entwickelte atomare Chlor intensiv chlorierend wirkt, das bei niederem Potential entwickelte aber zum grossen Teil molekular unausgenutzt entweicht.

B. Toluol.

13. Wie beim Benzol, so wirkt auch beim Toluol das elektrochemisch entwickelte atomare Chlor glatt substituierend, und zwar bei Ausschluss von Licht, zunächst nur auf die Kernwasserstoffatome.

14. Bei der niederen Stromdichte von 0,01 Amp./cm^2 werden nur drei Chloratome eingeführt, und das höchste erhaltene Chlorierungsprodukt ist das 2, 4, 5-Trichlortoluol.

15. Steigert man die Stromdichte und damit das Anodenpotential, so dass das atomare Chlor mit grösserer Intensität einwirkt, so lässt sich die Chlorierung weiter treiben: allein die Reaktion schlägt nun zwei Wege ein, die unter (16) und (17) geschildert werden.

16. Einerseits wird durch fortgesetzte Chlorierung im Kern die höchste Stufe, das Pentachlortoluol erreicht; bei demselben Potential aber geht die Chlorierung noch weiter, muss nun notgedrungen auf die Seitenkette übergreifen, und liefert Pentachlorbenzylchlorid, und über das hypothetische Pentachlorbenzalchlorid hinweg, unter Abspaltung der Seitenkette Hexachlorbenzol.

Da eine Mischung von Pentachlortoluol und Hexachlorbenzol infolge der sehr ähnlichen Eigenschaften der beiden Komponenten und infolge des Mangels einer Schmelzpunktdepression, durch Kristallisation kaum zu trennen ist, konnte das Vorhandensein des Pentachlortoluols zunächst nur durch die Aenderung der Eigenschaften der Mischung bei der Behandlung mit Chromtrioxyd-Eisessig festgestellt werden; dabei wird Pentachlortoluol zerstört, Hexachlorbenzol nicht angegriffen.

Schliesslich gelang es auch, aus den Kristallisationsmutterlaugen der Mischung echtes reines Pentachlortoluol zu isolieren.

17. Anderseits wird infolge des hohen Anodenpotentials auch die Seitenkette des 2, 4, 5-Trichlortoluols angegriffen, und so das 2, 4, 5-Trichlorbenzalchlorid gebildet, das in Form des 2, 4 5-Trichlorbenzaldehyds nachgewiesen wurde.

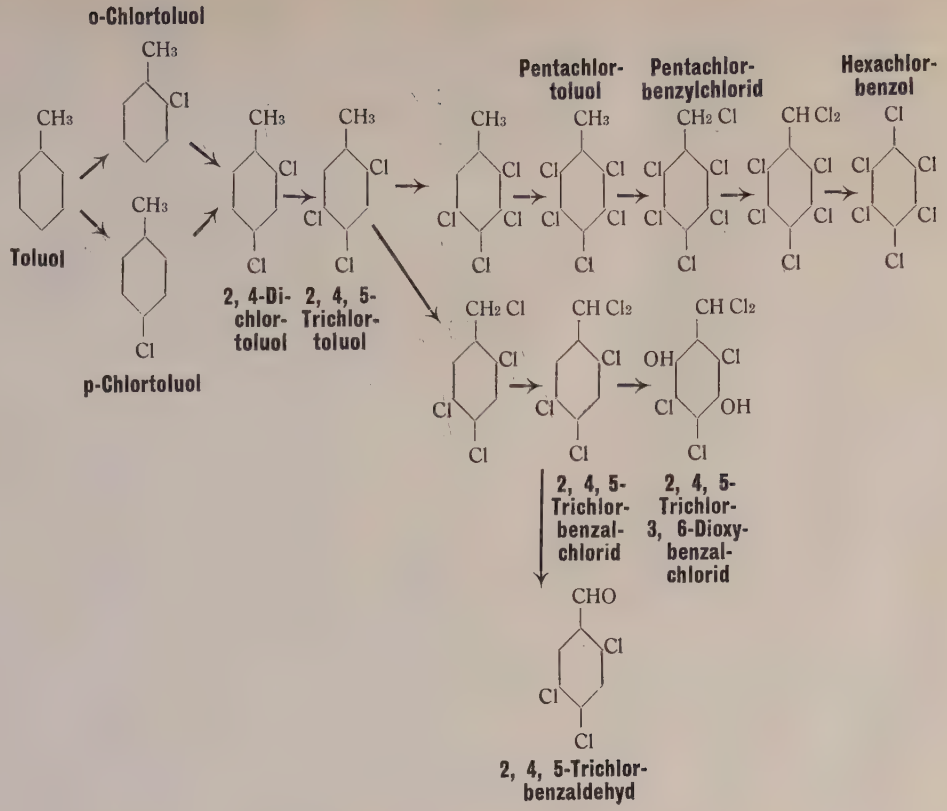
Aus dem Trichlorbenzalchlorid entsteht aber durch einen gleichzeitig stattfindenden Oxydationsvorgang das entsprechende Hydrochinon, das 2, 4, 5-Trichlor, 3, 6-Dioxybenzalchlorid, das sich offenbar grossenteils in den Essigester verwandelt; durch die langsame Verseifung des Azetats und durch die grosse Zersetzlichkeit des gechlorten Toluhydrochinons gegenüber Alkalien und gegenüber hoher Temperatur (bei der trockenen Destillation) stellen sich damit Schwierigkeiten ein, deren Ueberwindung viel Zeit und viel Material kostet.

18. Wie beim Benzol erhält man jeweilen, entsprechend der angewandten Stromdichte, die höchsten Chlorierungsprodukte neben unangegriffenem Toluol, und da das Chlor nie vollständig ausgenutzt wird, Ausbeuten die unter den berechneten liegen.

19. Wie beim Benzol ist die Grundbedingung für einen glatten Verlauf der Reaktion eine vollkommen klare Mischung von Toluol, Eisessig und wässeriger Salzsäure; nur unter diesen Umständen lässt sich die Bildung harzartiger Nebenprodukte während der Elektrolyse vermeiden.

20. Wie beim Benzol verläuft die Reaktion qualitativ gleich an Graphitanoden wie an Platinanoden, und ist also durch die Natur des Anodenmaterials nur insoweit beeinflusst, als die Potentialverhältnisse von der Anodensubstanz beherrscht werden.

21. Der Verlauf der Chlorierung ist in folgendem Schema wiedergegeben, wobei (wie bei 4) die isolierten Stoffe durch Fettdruck ausgezeichnet sind:


o-Chlortoluol
Toluol
p-Chlortoluol
2, 4-Di-chlor-toluol
2, 4, 5-Trichlor-toluol
Pentachlor-toluol
Pentachlor-benzylchlorid
Hexachlor-benzol
2, 4, 5-Trichlor-benzal-chlorid
2, 4, 5-Trichlor-3, 6-Dioxy-benzal-chlorid
2, 4, 5-Trichlor-benzaldehyd

Lebenslauf.

Ich, *Lupu Glantzstein,* wurde in Jassy (Rumänien) am 21. März 1883, als Sohn des Juwelenhändlers Calman Glantzstein und seiner Gattin Ernestina geb. Glückman, von Jassy, geboren.

Ich besuchte die dortige Primarschule, das untere Gymnasium und das obere Reallyceum. Im Juli 1904 erwarb ich die Maturität und immatrikulierte mich im darauffolgenden Herbst an der Universität Jassy, um mich dem Studium der Chemie zu widmen.

Im Oktober 1908 habe ich die Hochschule absolviert. Vom Dezember 1908 bis Oktober 1914 war ich als Chemiker in der Petroleum-Raffinerie „Steaua Romana" A.G., Campina (Rumänien), tätig.

Im Monat Oktober 1914 liess ich mich an der Universität Basel immatrikulieren, wo in der anorganischen Abteilung der chemischen Anstalt unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* diese Arbeit entstanden ist.

Vor Beginn der Untersuchung habe ich ein mündliches Examen in organischer Chemie abgelegt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die bewährten Ratschläge und für sein Wohlwollen, das er mir entgegengebracht hat, herzlich zu danken.

Während meiner Basler Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: *Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Preiswerk, H. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon* und *H. Zickendraht.*

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.